

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-059290

(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int.Cl.

C09B 22/00
C07D209/44
G09B 55/00
G03F 7/004
G03F 7/004
G03G 5/06
G03G 5/09

(21)Application number : 03-220618

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1991

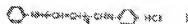
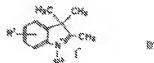
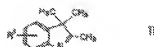
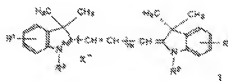
(72)Inventor : KAWAGUCHI HIROBUMI
KITAO TEIJIRO
INOUE MASAHIKO

(54) CYANINE AND INDOLENINE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title dye which is novel and useful as a sensitizing dye to be contained in a zinc oxide photoreceptor by selecting a particular cyanine dye.

CONSTITUTION: A cyanine dye of formula I wherein R1 is an alkyl, (substituted) phenyl or (substituted) phenoxy; R2 is a lower alkyl, lower alkenyl or carboxyalkyl; X⁻ is an anion; and m is 0-3. It is prepared by reacting an indolenine derivative of formula II with an iodide R2 I to obtain a quaternary ammonium salt of the indolenine derivative given by formula III and reacting the salt with the dianil hydrochloride of a dialdehyde given by formula IV.



Cited document 3

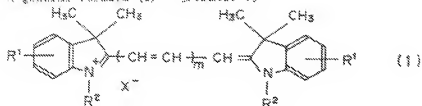
(03)

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

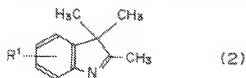
A general formula (1) : [Formula 1]



[Among a formula, or R¹ branched, as for the phenoxy group and R² which have had the phenyl group or substituent which has had an alkyl group of a straight chain, and a substituent, an anion and m of a low-grade alkyl group, a low-grade alkenyl group or a carboxy alkyl group, and X⁻ are the integers of 0-3. Cysteine dye expressed with].

[Claim 2]

A general formula (2) : [Formula 2]



(R¹ is the same as the above among a formula.) -- the India resin derivative expressed or its salt.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to new cyanine dye and an India resin derivative.

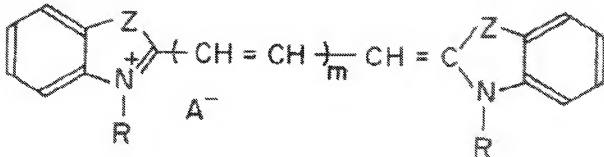
[0002]

[Description of the Prior Art] What is called a zinc oxide system electrophotographic photoreceptor mixes a zinc oxide in binding resin with sensitizing dye, and is formed by providing a photosensitive layer on a conductive base material. This zinc oxide system electrophotographic photoreceptor is widely used for the laser beam printer etc. The photoconductivity toner (photosensitive toner) which uses a zinc oxide is also proposed recently. This photoconductivity toner also mixes a zinc oxide and sensitizing dye to binding resin, and is formed in it. [as well as the above-mentioned photosensitive layer]

[0003] Only with a zinc oxide, the sensitizing dye contained in these photoconductors or a photoconductivity toner is used in order to use it in the light range and near infrared field which are needed in order to absorb only an ultraviolet region. It is necessary to distribute uniformly and this sensitizing dye needs to adsorb to a zinc oxide strongly into binding resin. As sensitizing dye, many cyanine dye as shown with a following general formula (3) is usually used.

[0004]

[Formula 3]



[0005] (As for R, such as O, S, Se, NH, and -CH=CH-, an alkyl group and A- of Z are halogen ion, such as I-, among a formula.) Since this cyanine dye is a planar molecule, there is a special feature of being easy to produce molecular association. Therefore, in nonpolar solvents, such as toluene, dispersibility or solubility was bad, therefore coloring matter stuck to the zinc oxide unevenly, and there was a problem that sufficient sensitization effect was not acquired.

[0006] The main purpose of this invention is to provide the new cyanine dye which can raise photosensitivity, when this technical problem is solved and it is used as sensitizing dye, such as an electrophotographic photoreceptor and a photoconductivity toner. It is suitably used as an intermediate for manufacture of the above-mentioned cyanine dye, and also other purposes of this invention are to provide a new India resin derivative usable also as coloring matter of various uses by itself.

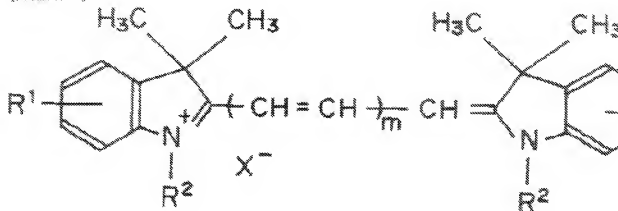
[0007]

[Means For Solving the Problem and its Function] A big cause by which this

invention persons are inferior to dispersibility or solubility in conventional cyanine dye. By introducing into cyanine dye a substituent which controls molecular association, as a result of cyanine dye's being a planar molecule as mentioned above, thinking that it is in being easy to hold molecular association and repeating research wholeheartedly, The new knowledge that dispersibility or solubility can be raised is found out, and it came to complete this invention.

[0008]That is, cyanine dye of this invention is a general formula (1). : [0009]

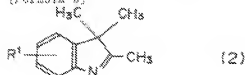
[Formula 4]



[0010](Among a formula, or R' branched, as for the phenoxy group and R² which have had the phenyl group or substituent which has had an alkyl group of a straight chain, and a substituent, an anion and m of a low-grade alkyl group, a low-grade alkenyl group or a carboxy alkyl group, and X⁻ are the integers of 0-3. It is expressed with). The cyanine dye of this invention can manufacture as an intermediate the India resin derivative expressed with a following general formula (2), or its salt.

General formula (2) : [0011]

[Formula 5]



[0012](R' is the same as the above among a formula.) Said alkyl group in which the carbon number of n-butyl group, an isobutyl group, t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, etc. has 4-8 as an alkyl group of a straight chain, for example or it branched is raised. As a phenyl group which has had a substituent, For example, a 2-t-butylphenyl group, a 2,6-diethyl phenyl group besides a phenyl group. The phenyl group where the carbon numbers 1-6, such as a 2,6-di-t-butylphenyl group, 4-methylphenyl group, a 4-n-butylphenyl group, and 4-hexyl phenyl group, branched or which has had an alkyl group of a straight chain, etc. is raised.

[0012]As a phenoxy group which has had a substituent, For example, a 2-t-butylphenoxy group, a 2,6-diethyl phenoxy group besides a phenoxy group. A phenoxy group where the carbon numbers 1-6, such as a 2,6-di-t-butylphenoxy group, 4-methylphenoxy group, a 4-n-butylphenoxy group, and 4-hexyl phenoxy group, branched or which has had an alkyl group of a straight chain, etc. is

raised.

[0014]As a low-grade alkyl group, the carbon numbers 1-6, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, t-butyl group, a pentyl group, and a hexyl group, branched, for example, or an alkyl group of a straight chain is raised. As a low-grade alkenyl group, an alkenyl group of the carbon numbers 2-6, such as vinyl group, allyl group, 3-butenyl group, 1-methyl allyl group, 2-pentenyl, and 2-hexenyl, is raised, for example.

[0015]As a carboxy alkyl group, a carboxy alkyl group whose carbon numbers of alkyl parts, such as a carboxymethyl group, a carboxyethyl group, a 3-carboxypropyl group, and 4-carboxybutyl group, are 1-6, for example is raised. As a substituent which may be replaced by phenyl group or a phenoxy group, a halogen atom, an amino group, a hydroxyl group, a carboxyl group that may be esterified, a cyano group, an alkoxy group, an aryl group, an alkenyl group, etc. other than the above-mentioned alkyl group are raised. A substituent to replace may be two or more.

[0016]as the above-mentioned anion X⁻ --- for example, I⁻ and Br⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, and CH₃(CH₂)₂SO₃⁻ and CH₃(CH₂)₂COO⁻ --- or [0017]

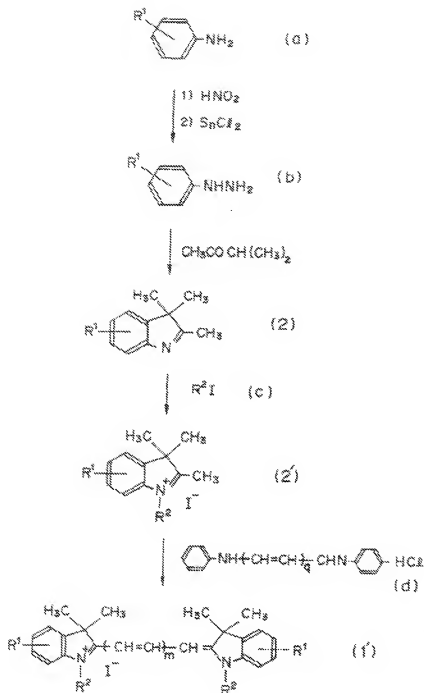
[Formula 5]



[0018](it is among a formula and, as for n, three or more integers and R³ are a low-grade alkyl group.) --- the cyanine dye expressed with said general formula (1) can be manufactured, for example with the following reaction formula.

Reaction Formula : [0019]

[Formula 7]



[0020] (the inside of a formula, R^1 , R^2 , and m — the above — the same — q is an integer of 0-2.)

That is, an aniline derivative expressed with a formula (a) is distributed to a hydrochloric acid aqueous solution, nitrous acid or sodium nitrite is added and diazotized, subsequently it returns with tin chloride, and a phenylhydrazine derivative (b) is obtained. Dissolve this phenylhydrazine derivative (b) in solvents, such as acetic acid, methyl isopropyl ketone is made to add and react to this, and an India resin derivative (2) which is an intermediate of this invention is obtained. A reaction is performed by heating at temperature of about 90-110 °C for about 1 to 2 hours.

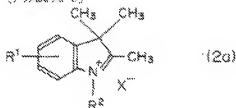
[0021]Subsequently, isolate, dissolve an obtained India resin derivative (2) in solvents, such as wood ether. an iodide (c) is made to react under flowing back, and quaternary ammonium salt (2') of the above-mentioned India resin derivative (2) is obtained. The Zia Nils hydrochloride (d) of dialdehyde is made to react to this ammonium salt (2'), and cyanine dye (1') of this invention is obtained. What is necessary is to dissolve in an acetic anhydride with potassium acetate, and just to make these compounds react at 80-100 °C in a reaction for about 0.5 to 1 hour. As a Zia Nils hydrochloride (d) of said dialdehyde, the Zia Nils hydrochloride (d) which has a carbon number corresponding to the number of the above-mentioned m, such as a guru TAKON aldehyde JIANIRU hydrochloride, for example is used.

[0022]Since obtained cyanine dye (1') is an iodide, in order to change this into other salts, it performs anion exchange using suitable acid with a conventional method. As acid, alkyl sulfonic acid, p-alkylbenzene sulfonic acid, carboxylic acid, etc. besides acid corresponding to each anion expressed with said X, i.e., hydrogen chloride, and a hydrogen bromide are raised. Since especially an anion of alkyl sulfonic acid, p-alkylbenzene sulfonic acid, and carboxylic acid is that of a bulky potato, when it controls molecular association of cyanine dye, it is more preferred. In order to perform anion exchange using these alkyl sulfonic acid, p-alkylbenzene sulfonic acid, and carboxylic acid, it is desirable when using those silver salts makes anion exchange perform promptly.

[0023]Anion exchange can be similarly performed to said India resin derivative (2). As a salt of an India resin derivative (2) of this invention. To an India resin derivative (2), inorganic acid, such as chloride, sulfuric acid, phosphoric acid, and hydrobromic acid, What organic acid, such as oxalic acid, maleic acid, malic acid, acetic acid, p-alkylbenzene sulfonic acid, and alkyl sulfonic acid, was made to react, and also carried out anion exchange of the iodination quaternary ammonium salt (2') with these inorganic acid or organic acid is included. For example, what is expressed with a following general formula (2a) is included by salt of an India resin derivative.

[0024]

[Formula 8]



[0025](R¹, R², and X⁻ are the same as the above among a formula.)

The cyanine dye of this invention is useful as the coloring matter for LE film, the coloring matter for laser, coloring matter for membrane potential measurement besides an electrophotographic photoreceptor or the sensitizing dye of a photoconductivity toner, etc. It is usable to the same use as the above-mentioned cyanine dye, and the India resin derivative of this invention or its salt is still more useful also as photochromic dye, electrochromic coloring matter, etc.

[0026]

[Example]Hereafter, working example is given and this invention is explained in detail.

[0032]The peak to which output originates in 1580 cm⁻¹ by an IR spectrum at India resin was seen. The NMR spectrum (CDCl₃, TMS) of this output is shown in drawing 4.

4.2 g (0.017 mol) of synthetic 5-phenoxy-2,3,3-trimethylindolenine of working example 6 iodination 5-phenoxy-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUM is dissolved in 25 ml of hexane, and a mixed solvent with 10 ml of diethylether, 20 g (0.14 mol) of methyl iodides were added to this, and it stirred at about 40 °C on the hot. The precipitated crystal was filtered and it washed by hexane. The crystal was dissolved in water, after activated carbon treatment, it recrystallized and the mark compound 4.4g was obtained (67% of yield).

[0033]The peak to which output originates in the fourth class nitrogen by an IR spectrum at 1530 cm⁻¹ was seen. The NMR spectrum (CDCl₃, TMS) of this output is shown in drawing 5. This thing was decomposed at 210 °C.

The working example 6 iodination 5-phenoxy- 1 and 3, 3-trimethyl 2 -[7-(5-phenoxy-1,3,3-trimethyl 2-iodo NIKIDEN)-1,3,5-heptatrienyl] -2 g (0.0061 mol) of synthetic iodination 5-phenoxy-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUM, and 0.72 g (0.00254 mol) of guru IAKON aldehyde JIANIRU hydrochlorides and the potassium acetate 1g (0.01 mol) of 3H-yne DORIUM. It dissolved in 15 ml of acetic anhydrides, and was made to react at about 100 °C for about 1 hour. Reaction mixture was supplied to 150 ml of water which dissolved 10 g of potassium iodide after the reaction, and it crystallized. The crystal was filtered and rinsed, and it washed and dried by diethylether further. This crystal was recrystallized with methanol and the mark compound 1.2g was obtained (85% of yield).

[0034]The peak to which output originates in conjugate olefin by an IR spectrum at 1300 cm⁻¹ was seen. The NMR spectrum (CDCl₃, TMS) of this output is shown in drawing 6. This thing was decomposed at 190 °C.

distributing the synthetic p-n-butylphenyl hydrazine hydrochloride 4.7g (0.024 mol) of working example 75-n-butyl-2,3,3-trimethylindolenine to 40 ml of acetic acid -- this -- 2.5 g (0.029 mol) of methyl isopropyl ketone -- in addition, it was made to react at about 100 °C for 2 hours Decompression distilling off of the acetic acid was carried out after the reaction, residue was dissolved in diethylether, and insoluble matter was removed. Decompression distilling off of diethylether was carried out, and the oil-like mark compound 5.03g was obtained (about 100% of yield).

[0035]The peak to which output originates in 1580 cm⁻¹ by an IR spectrum at India resin was seen. The NMR spectrum (CDCl₃, TMS) of this output is shown in drawing 7.

5 g (0.023 mol) of synthetic 5-n-butyl-2,3,3-trimethylindolenine of working example 8 iodination 5-n-butyl-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUM is dissolved in diethylether, 30 g (0.21 mol) of methyl iodides were added to this, and it was made to react at a room temperature for about one day. The precipitated crystal was filtered, reduced pressure drying was washed and carried out by diethylether, and the mark compound 6.2g was obtained (75% of yield).

[0036]The peak to which output originates in the fourth class nitrogen by an IR spectrum at 1530 cm⁻¹ was seen. The NMR spectrum (CDCl₃, TMS) of this output is shown in drawing 8. This thing was decomposed at 155 °C.

The working example 9 iodination 5-n-butyl- 1 and 3, 3-trimethyl 2 -[7-(3-n-butyl-1,3,3-trimethyl 2-iodo NIKIDEN)-1,3,5-heptatrienyl] -3 g (0.0084 mol) of synthetic iodination 5-n-butyl-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUM, and 1.2 g (0.0042 mol) of guru IAKON aldehyde JIANIRU hydrochlorides and the potassium

acetate 1.8g (0.018 mol) of 2H-yna DORIUM. It dissolved in 12 ml of acetic anhydrides, and was made to react at about 160 °C for about 1 hour. Reaction mixture was supplied to 100 ml of water which dissolved 5 g of potassium iodide after the reaction, and it crystallized. The crystal was filtered and rinsed, and it washed and dried by diethylether further. This crystal was recrystallized with methanol and the mark compound 1.52g was obtained (56% of yield).

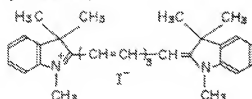
[0037]The peak to which output originates in conjugate olefin by an IR spectrum at 1300 cm^{-1} was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 9. This thing was decomposed at 146 °C.

(Evaluation test)

1. The solubility of cyanine dye [each] obtained in soluble working example 3, 6, and 9 over a nonpolar solvent was improving compared with the conventional cyanine dye (henceforth a comparative example) which does not have a substituent shown with a following formula.

[0038]

[Formula 10]



[0039]2. Maximal absorption wavelength λ_{max} of each cyanine dye and the molar extinction coefficient ϵ by the characterization ultraviolet-rays (UV) absorption spectrum of coloring matter were counted. The result is shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

実施例番号	メタノール		CH_2Cl_2	
	λ_{max} (nm)	ϵ	λ_{max} (nm)	ϵ
実施例 3	751	258000	767	314000
実施例 6	755	238000	774	300000
実施例 9	751	254000	767	314000
比較例	738	247000	754	319000

[0041]13-20 nm of cyanine dye of working example is shifted to the long wavelength side as compared with the thing of a comparative example as that clearly from Table 1, but with a reflection spectrum when a photo conductor is created, it is thought that a practical problem is not produced from it being almost changeless.

3. The production zinc oxides of a zinc oxide photo conductor thin film, binding resin (styrene acrylic copolymer), and the cyanine dye of a comparative example are dissolved in toluene (a small amount of methanol is added) at a rate of 3:1:0.005 by a weight ratio, it distributed, it applied and dried on the glass substrate, and the zinc oxide photo conductor thin film for comparison was

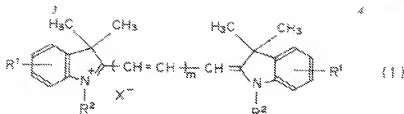
produced. On the other hand, the cyanine dye obtained in working example was blended so that it might become the cyanine dye and the equimolecular amount which are contained in the zinc oxide photo conductor thin film for the above-mentioned comparison, and it produced the zinc oxide photo conductor thin film. For example, since the molecular weight of the cyanine dye of working example 6 is 1.4 times that of a comparative example, as for a compounding ratio, a zinc oxide:binding resin:cyanine dye difference serves as a ratio of 3:1:0.0042.

4. Measuring the photoelectric current value of the zinc oxide photo conductor thin film produced by performing above the sensitization effect of the zinc oxide by the evaluation cyanine dye of the sensitization effect of cyanine dye estimated. That is, to the above-mentioned zinc oxide photo conductor thin film, the comb type grid electrode was vapor-deposited, it was set in the photoelectric current measuring device, and the photoelectric current value was measured after gas conditioning. The result is shown in drawing 10.

[0042]As shown in drawing 10, compared with the coloring matter of a comparative example, the photoelectric current value is improving by introducing a substituent. This result shows that photosensitivity improves about 8 times compared with unreplaced cyanine dye (comparative example) in the cyanine dye which introduced t-butyl group, for example as a substituent.

[0043]

[Effect of the Invention]The cyanine dye of this invention is useful as mentioned above for raising the sensitization effect as sensitizing dye in a zinc oxide system photo conductor, a photoconductivity toner, etc. The indole resin derivative of this invention or its salt is useful as an intermediate for manufacture of the above-mentioned cyanine dye, and also useful as coloring matter of various uses.

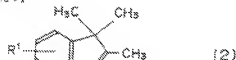


【0010】(式中、 R^1 は分岐した若しくは直鎖のア
ルキル基、置換基を有することのあるフェニル基または
置換基を有することのあるフェノキシ基、 R^2 は低級ア
ルキル基、低級アルケニル基またはカルボキシアルキル
基、 X^- はアニオン、 m は0~3の整数である。)で表
されるものである。本発明のシアニン色素は、下記一般
式(2) で表されるインドレニン誘導体またはその塩を中
間体として製造することができる。

一般式(2):

【0011】

【化5】



【0012】(式中、 R^1 は前記と同じである。)前記
分岐した若しくは直鎖のアルキル基としては、例えばn
-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル
基、ヘキシル基、n-ヘプチル基、オクチル基などの炭素数
が4~8のものアルキル基があげられる。置換基を有す
ることのあるフェニル基としては、例えばフェニル基の
ほか、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、
4-メチルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-ヘキ
シルフェニル基などの炭素数1~6の分岐したまたは直鎖
のアルキル基等を有することのあるフェニル基があげら
れる。

【0013】置換基を有することのあるフェノキシ基と
しては、例えばフェノキシ基のほか、2-メチルフェ
ノキシ基、2,8-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジ
メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、
4-n-ブチルフェノキシ基、4-ヘキシルフェノキシ
基などの炭素数1~6の分岐したまたは直鎖のアルキル

基等を有することのあるフェノキシ基があげられる。

【0014】低級アルキル基としては、例えばメチル
基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル
基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキ
シル基などの炭素数1~6の分岐したまたは直鎖のアルキ
ル基があげられる。低級アルケニル基としては、例えば
ビニル基、アリル基、3-ブチニル基、1-メチルアリ
ル基、2-ペンチニル、2-ヘキセニル基の炭素数2~
6のアルケニル基があげられる。

【0015】カルボキシアルキル基としては、例えばカ
ルボキシメチル基、カルボキシエチル基、3-カルボキ
シプロピル基、4-カルボキシブチル基などのアルキル
部分の炭素数が1~6であるカルボキシアルキル基が
あげられる。また、フェニル基またはフェノキシ基に置換
してもよい置換基としては、上記アルキル基のほか、
ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてい
てもよいカルボキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリ
ール基、アルケニル基などがあげられる。置換する置
換基は2以上であってもよい。

【0016】上記アニオン X^- としては、例えば I^- 、
 Br^- 、 Cl^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3(C_2H_5)_2SO_3^-$ 、 $CH_3(C_2H_5)_2COO^-$ または

【0017】

【化6】

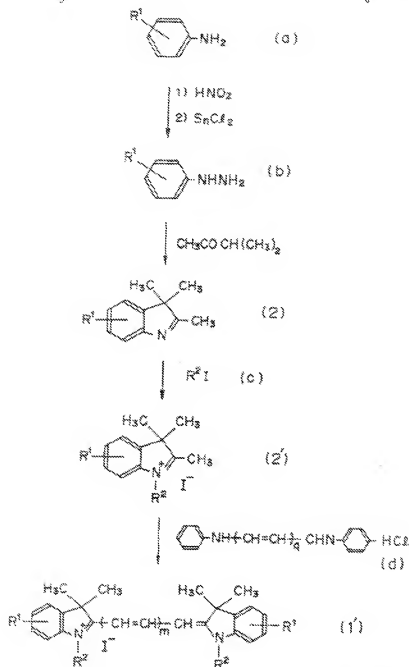


【0018】(式中、 n は2以上の整数、 R^2 は低級ア
ルキル基である。)前記一般式(1) で表されるシアニ
ン色素は、例えば下記反応式にて製造することができ
る。

反応式:

【0019】

【化7】



【0020】(式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同一、 q は 0 ~ 2 の整数である。)

すなわち、式(a)で表されるアニリン誘導体を塩酸水溶液に分散し、重塩酸または重硫酸ナトリウムを加えて、ジアリ化し、ついで塩化スズで還元してフェニルヒドラジン誘導体(b)を得る。このフェニルヒドラジン誘導体(b)を酢酸などの溶媒に溶解し、これにジアルキルプロピルケトを加えて反応させ、本発明の中間体であるインドレニン誘導体(2)を得る。反応は温度約90~110℃で約1~2時間加熱することにより行われる。

【0021】ついで、得られたインドレニン誘導体(2)を濃縮し、ジメチルエーテルなどの溶媒に溶解して、ヨウ化物(c)を濃度下で反応させ上記インドレニン誘導体(2)の第4位アンモニウム塩(2')を得る。このアンモニウム塩(2')にジアルデヒドのジアニル塩誘導(d)を反応させて、本発明のシアニン色素(1')を得る。反応にあたっては、これらの化合物を酢酸カリウムと共に無水酢酸に溶解し、80~100℃で約0.5~1時間反応させればよい。前記ジアルデヒドのジアニル塩誘導(d)としては、例えばグルコンアルデヒドジアニル塩誘導など

ア

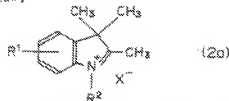
の上記mの数に対応した炭素数を有するジアニル誘導体(2a)を使用する。

【0022】得られたシアニン色素(1)はヨウ化物であるため、これを他の塩に変えるためには通常により適当な酸性格質を用いてアニオン交換を行う。酸性格質としては、前記X'で表される各アニオンに対応する酸性格質、すなわち塩化水素、臭化水素のほか、アルキルスルホン酸、p-アルキルベンゼンスルホン酸、カルボン酸などがあげられる。とくに、アルキルスルホン酸、p-アルキルベンゼンスルホン酸、カルボン酸のアニオンは高いものであるため、シアニン色素の分子集合を抑制するうえで、より好ましいものである。これらのアルキルスルホン酸、p-アルキルベンゼンスルホン酸、カルボン酸を用いてアニオン交換を行うには、それらの酸塩基を使用するのがアニオン交換を速やかに行わせるうえで好ましい。

【0023】アニオン交換は、前記インドレニル誘導体(2)に対して両端に2つ行うことができる。本発明のインドレニル誘導体(2)の塩としては、インドレニル誘導体(2)に塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素などの無機酸、シュウ酸、マレイン酸、リンゴ酸、酢酸、p-アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸などの有機酸を反応させるほか、そのヨウ化化合物アンモニウム塩(2')をこれらの無機酸または有機酸でアニオン交換したものも包含される。例えば、下記一般式(2a)で表されるものがインドレニル誘導体の塩に包含される。

【0024】

【化8】



【0025】(式中、R¹、R²およびX''は前記と同一である。)

本発明のシアニン色素は、電子写真感光体や光導電性トナーの増感色素のほか、レーザー用色素、LED誘光色素、誘電体塗布用色素などとして有用である。また、本発明のインドレニル誘導体またはその塩は上記シアニン色素と同様な用途に使用可能であり、さらにオクトロイ*

【0026】ヨウ化5-メチル-2, 3, 3-トリメチルインドレニル-3H-インドリウム1g (0.0028モル)とグルタコンアルギン酸ナトリウム誘導体0.4g

S

キック色素、エレクトロクロミック色素などとしても有効である。

【0026】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明する。

実施例1

5-メチル-2, 3, 3-トリメチルインドレニル-3H-インドリウムの合成

p-メチルフェニルアミンとピラゾリン塩酸塩2.1g (0.00105モル)を酢酸50mlに分散し、これにメチルイソプロピルケトン1.5g (0.00174モル)を加え、約100℃で2時間反応させ、均一な赤色の反応液を得た。反応後、減圧下で酢酸を留去した。残渣を塩化メチレン30mlに溶解し、不溶分を除去したのち、塩化メチレンを減圧下で留去して、オイル状の標記化合物2.14gを得た (収率98%)。

【0027】生成物は、IRスペクトルで1589cm⁻¹にインドレニルに由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図1に示す。

実施例2

ヨウ化5-メチル-2, 3, 3-トリメチルインドレニル-3H-インドリウムの合成

5-メチル-2, 3, 3-トリメチルインドレニル-3H-インドリウム1.3g (0.0004モル)をジメチルエーテル30mlに溶解し、これにヨウ化メチル8.5g (0.00602モル)を加えて濃蒸下で12時間反応させた。析出した結晶をろ過し、ジメチルエーテル50mlで洗浄し、乾燥した。これを熱水に溶解して、活性炭処理後、再結晶して標記化合物1.2gを得た (収率53%)。

【0028】生成物はIRスペクトルで1530cm⁻¹に四環素系に由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図2に示す。また、このものは20℃で分解した。

実施例3

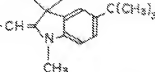
ヨウ化5-メチル-2, 3, 3-トリメチルインドレニル-3H-インドリウムの合成

7-(5-メチル-2, 3, 3-トリメチル-2-インドリル)ニグロジン-1, 3, 5-ヘキサトリエン

ル-3H-インドリウムの合成

【0029】

【化9】



(0.0014モル)と酢酸ナトリウム0.6g (0.0061モル)を無水酢酸4mlに溶解し、約100℃で約1時間反応させた。反応後、反応液をヨウ化カリウム

gを溶解した50mlの水に投入し、結晶化した。結晶をろ過、水洗し、さらにジエチルエーテルで洗浄した。この結晶をメタノールで再結晶して純化化合物0.52gを得た(収率5.7%)。

【0021】生成物はIRスペクトルで1300 cm^{-1} に共役オレフィンに由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図3に示す。また、このものは185℃で分解した。

実施例4

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレンの合成

p-フェノキシフェニルヒドロquinone 5.5g (0.0232モル)を酢酸20mlに分散し、メチルイソプロピルケトン4.0g (0.046モル)を加えて、約100℃で2時間反応させた。反応後、酢酸を減圧留去し、残渣をジエチルエーテルに溶解し、不溶分を除去し、塩化メチレンを留去して、オイル状の純化化合物4.7gを得た(収率59.5%)。

【0022】生成物はIRスペクトルで1580 cm^{-1} にインドレンに由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図4に示す。

実施例5

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレンの合成

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレン4.2g (0.017モル)をヘキサン25mlとジエチルエーテル10mlとの混合溶液に溶解し、これにヨウ化メチル2.0g (0.14モル)を加え、約40℃で1日攪拌した。析出した結晶をろ過し、ヘキサンで洗浄した。結晶を水に溶解し、活性炭処理後、再結晶して純化化合物4.4gを得た(収率67%)。

【0023】生成物はIRスペクトルで1530 cm^{-1} に同族置換に由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図5に示す。また、このものは210℃で分解した。

実施例6

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレンの合成

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレン2.0g (0.0084モル)とグルタコンアルサヒドブレン酸塩0.72g (0.0084モル)と酢酸カリウム1g (0.01モル)とを水酢酸15mlに溶解し、約90℃で約1時間反応させた。反応後、反応液をヨウ化カリウム10gを溶解した150mlの水に投入し、結晶化した。結晶をろ過、水洗し、さらにジエチルエーテルで洗浄し、乾燥した。この結晶をメタノールで再結晶して純化化合物1.2g

を得た(収率6.5%)。

【0024】生成物はIRスペクトルで1300 cm^{-1} に共役オレフィンに由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図6に示す。また、このものは190℃で分解した。

実施例7

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレンの合成

p-フェノキシフェニルヒドロquinone 4.7g (0.0232モル)を酢酸40mlに分散し、これにメチルイソプロピルケトン2.5g (0.0232モル)を加えて、約100℃で2時間反応させた。反応後、酢酸を減圧留去し、残渣をジエチルエーテルに溶解し、不溶分を除去した。ジエチルエーテルを減圧留去して、オイル状の純化化合物5.03gを得た(収率約100%)。

【0025】生成物はIRスペクトルで1580 cm^{-1} にインドレンに由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図7に示す。

実施例8

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレンの合成

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレン5.6g (0.0232モル)をジエチルエーテルに溶解し、これにヨウ化メチル3.0g (0.21モル)を加え、煮沸で約1日反応させた。析出した結晶をろ過し、ジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥して純化化合物6.2gを得た(収率75%)。

【0026】生成物はIRスペクトルで1530 cm^{-1} に同族置換に由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図8に示す。また、このものは155℃で分解した。

実施例9

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレンの合成

5-フェノキシ-2,3,3-トリメチルインドレン2.0g (0.0084モル)とグルタコンアルサヒドブレン酸塩1.2g (0.0084モル)と酢酸カリウム1.8g (0.018モル)とを無水酢酸12mlに溶解し、約90℃で約1時間反応させた。反応後、反応液をヨウ化カリウム5gを溶解した100mlの水に投入し、結晶化した。結晶をろ過、水洗し、さらにジエチルエーテルで洗浄し、乾燥した。この結晶をメタノールで再結晶して純化化合物1.52gを得た(収率56%)。

【0027】生成物はIRスペクトルで1300 cm^{-1} に共役オレフィンに由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDC1₃, TMS)を図9

に示す。また、このものは146nmで分解した。

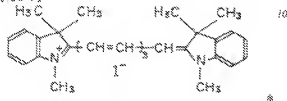
〔溶解試験〕

1. 溶解性

実施例3、6、9で得たシアニン色素はいずれも非極性溶媒に対する溶解性が、下記式で示す置換基を有しない従来のシアニン色素（以下、比較例という）に比べて向上していた。

〔0038〕

〔化10〕



実施例番号	メタノール		CH ₂ Cl ₂	
	λ_{max} (nm)	ϵ	λ_{max} (nm)	ϵ
実施例3	751	25000	767	31400
実施例6	755	23800	774	30000
実施例9	751	25400	767	31400
比較例	738	24700	754	31900

〔0041〕図1から明らかなように、実施例のシアニン色素は比較例のものに比較して12~20nmだけ長波長側にシフトしているが、感光体を作成したときの反射スペクトルではあまり変化がないことから実用上の問題は生じないと考えられる。

3. 酸化亜鉛感光体薄膜の作製

酸化亜鉛、硬脂酸鉛（スチレン・アクリル共重合体）および比較例のシアニン色素をトルエン（少量のメタノールを加える）に重量比で3:1:0.003の割合で溶解、分散し、ガラス基板上に塗布、乾燥して比較用の酸化亜鉛感光体薄膜を作製した。一方、実施例で得たシアニン色素は、上記比較用の酸化亜鉛感光体薄膜に含まれるシアニン色素と等重量となるように配合して、酸化亜鉛感光体薄膜を作製した。例えば、実施例6のシアニン色素の分子量は比較例のその1.4倍であるので、配合比は酸化亜鉛:硬脂酸鉛:シアニン色素は3:1:0.0042の割合となる。

4. シアニン色素の増感効果の評価

シアニン色素による酸化亜鉛の増感効果を、上記のようにして得られた酸化亜鉛感光体薄膜の光電流値を測定することで評価した。すなわち、上記酸化亜鉛感光体薄膜は、15Vの高電圧を印加し、それを光電流測定電圧にセットし、露光後、光電流値を測定した。その結果を図1に示す。

*〔0039〕2. 色素の特性評価

紫外線（UV）吸収スペクトルによる各シアニン色素の最大吸収波長 λ_{max} および分子吸光係数 ϵ を調べた。その結果を表1に示す。

〔0040〕

〔表1〕

〔0042〕図10に示されるように、置換基の導入により、比較例の色素に比べて光電流値が向上している。この結果から、例えば置換基としてメプチル基を導入したシアニン色素では無置換のシアニン色素（比較例）に比べて光電流は約8倍向上することがわかる。

〔0043〕

〔発明の効果〕 以上のように本発明のシアニン色素は、酸化亜鉛系感光体や光電性トナーなどにおける増感色素として増感効果を向上させるのに有用である。また、本発明のインドレニン誘導体またはその塩は上記シアニン色素の製造用中間体として有用であるほか、種々な用途の色素としても有用である。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕 実施例1で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

〔図2〕 実施例2で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

〔図3〕 実施例3で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

〔図4〕 実施例4で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

〔図5〕 実施例5で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

〔図6〕 実施例6で得られた生成物のNMRスペクトル

13

を示すグラフである。

【図7】実施例7で得られた生成物の¹H NMRスペクトルを示すグラフである。

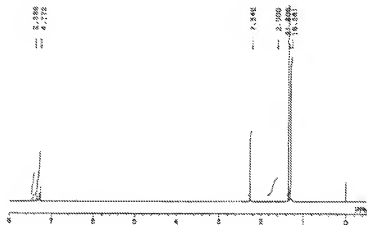
【図8】実施例8で得られた生成物の¹H NMRスペクトルを示すグラフである。

14

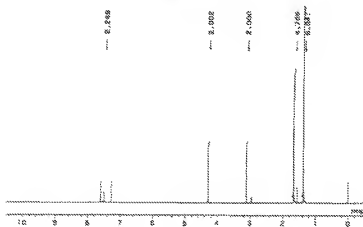
【図9】実施例9で得られた生成物の¹H NMRスペクトルを示すグラフである。

【図10】各実施例および比較例で得たシアニン色素を用いた酸化還元感光性薄層の光電流測定結果を示すグラフである。

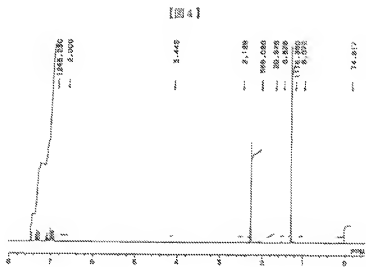
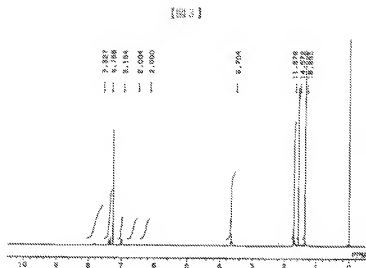
【図1】



【図2】

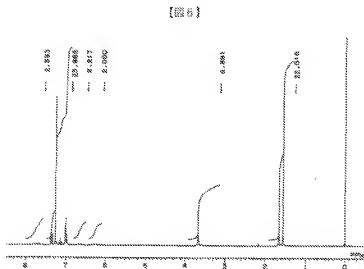
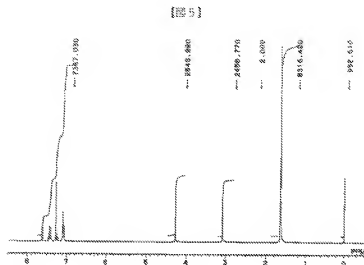


(9)



(10)

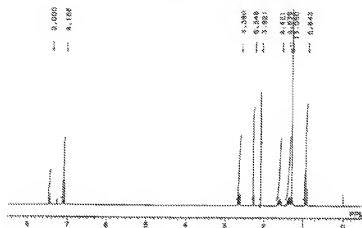
濃度 0.5000



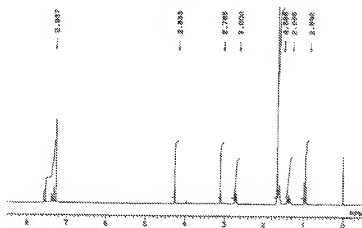
(11)

神農平 5-6-9292

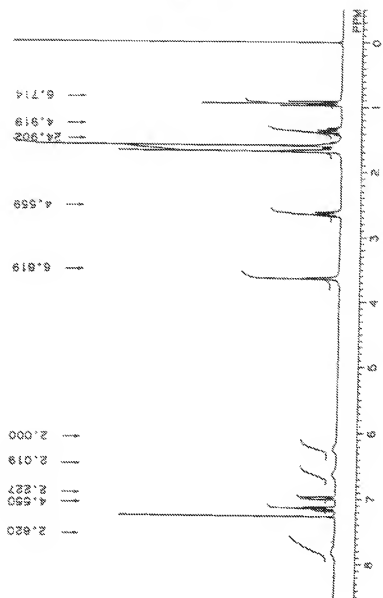
【圖 7】



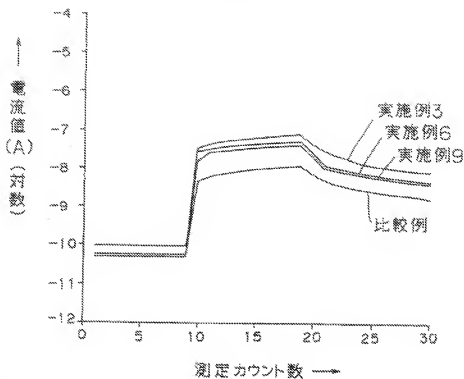
【圖 8】



【圖6】



【図10】



フロントページの続き

(5)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 5/06

5/09

識別記号

3 8 2

1 0 1

特許庁登録番号

8305-2H

8306-2H

F 1

特許表示箇所

